

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-073355  
(43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.Cl. C07D213/16  
C09K 11/06  
H05B 33/14  
// C07F 15/00

(21)Application number : 2001-267867

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 04.09.2001

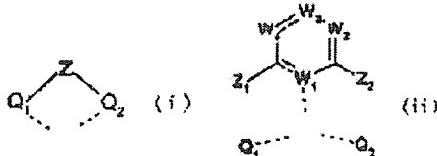
(72)Inventor : TAKEUCHI HISATO  
KAJIOKA TAKANORI  
IKAI MASAMICHI  
FUJIKAWA HISAYOSHI

## (54) METAL COMPLEX COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable phosphorescent compound useful in organic electroluminescent devices and the like.

SOLUTION: This phosphorescent compound is a metal complex compound where a bidentate ligand or tridentate ligand of formula (i) or (ii) (Q1 and Q2 are each an aromatic ring or heterocyclic ring or derivative thereof, at least one of them being a benzene ring or derivative thereof; Z, Z1 and Z2 are each C or any atom or atomic group; and W1 to W4 are each C or an atom other than C) is of a cyclic structure, respectively, in which the ortho site with respect to the position where Q1 and Q2 are bound to Z or Z1 and Z2, also in the case of the tridentate ligand, W1, are bound to the central transition metal atom M. This compound is stable, having phosphorescent function. Since in the above ligands, the ring such as aromatic ring is bound via Z, or Z1 and Z2, this compound is stable with a wide phosphoresce wavelength spectrum.



Q, Q1, Q2: 芳香族又はヘテロ芳香族又はこれらの中間体。  
Z, Z1, Z2: これまた芳香族の如き、又は環状  
W1~W4: C又は他の原子

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CORRECTION

[Date of Correction] 09.06.2005

[Inventor] [PAJ ORIGINAL] IGAI MASAMICHI  
[CORRECTED] IKAI MASAMICHI

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-73355

(P2003-73355A)

(43)公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 07 D 213/16  
C 09 K 11/06  
H 05 B 33/14  
// C 07 F 15/00

識別記号

6 6 0

F I  
C 07 D 213/16  
C 09 K 11/06  
H 05 B 33/14  
C 07 F 15/00

テマコト<sup>\*</sup>(参考)  
3 K 0 0 7  
4 C 0 5 5  
B 4 H 0 5 0  
C  
E

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21)出願番号

特願2001-267867(P2001-267867)

(22)出願日

平成13年9月4日(2001.9.4)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72)発明者 竹内 久人

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 梶岡 孝則

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

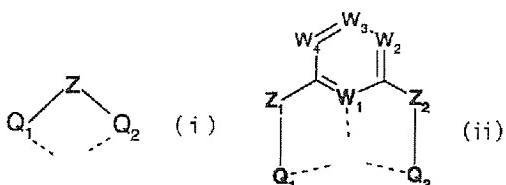
(54)【発明の名称】 金属錯体化合物及びこれを用いた有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 有機電界発光素子等に有用な安定な発光化合物を実現する。

【解決手段】 下式(i)、(ii)

【化28】



Q<sub>1</sub>及びQ<sub>2</sub>:芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体、  
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体  
Z、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>:Cまたは任意の原子、又は原子団  
W<sub>1</sub>~W<sub>4</sub>:C又はC以外の原子

などに示される2座配位子、3座配位子の環構造のQ<sub>1</sub>及びQ<sub>2</sub>のZ及びZ<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>との結合位置に対するオルト位、3座配位子では更にW<sub>1</sub>が遷移金属からなる中心金属Mに結合した金属錯体化合物により安定で発光発光

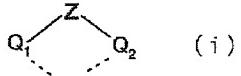
機能を実現できる。これらの配位子では、Z、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>を介して、芳香族環などの環が結合することで、発光波長の幅が広く、また化合物として安定である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イリジウム又はパラジウムを中心金属M

とし、下式(i)

【化1】



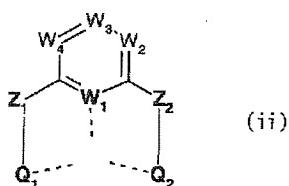
$Q_1$ 及び $Q_2$ ：芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体であり、  
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体  
 $Z$ ：Cまたは任意の原子、又は原子団

で表されるように $Q_1$ と $Q_2$ とが $Z$ によって結合された配位子が、該 $Q_1$ 及び $Q_2$ の $Z$ との結合位置に対するオルト位において、前記中心金属Mと結合した金属錯体化合物。

【請求項2】 イリジウム又はパラジウムを中心金属M

とし、下式(ii)

【化2】

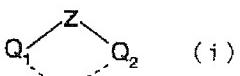


$Q_1$ 及び $Q_2$ ：芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体、  
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体  
 $Z_1$ 及び $Z_2$ ：Cまたは任意の原子、又は原子団  
 $W_1 \sim W_4$ ：C又はC以外の原子

で表される配位子の前記 $Q_1$ 及び $Q_2$ の $Z_1$ 及び $Z_2$ との結合位置に対するオルト位と、式中の $W_1$ が、前記中心金属Mと結合した金属錯体化合物。

【請求項3】 有機電界発光素子において、  
遷移金属を中心金属Mとし、下式(i)

【化3】

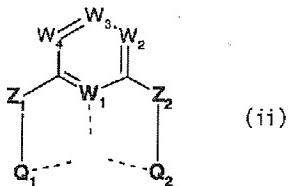


$Q_1$ 及び $Q_2$ ：芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体であり、  
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体  
 $Z$ ：Cまたは任意の原子、又は原子団

で表されるように $Q_1$ と $Q_2$ とが $Z$ によって結合された配位子が、該 $Q_1$ 及び $Q_2$ の $Z$ との結合位置に対するオルト位において、前記中心金属Mと結合した金属錯体化合物が発光材料に用いられていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 有機電界発光素子において、  
遷移金属を中心金属Mとし、下式(ii)

【化4】



$Q_1$ 及び $Q_2$ ：芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体、  
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体  
 $Z_1$ 及び $Z_2$ ：Cまたは任意の原子、又は原子団  
 $W_1 \sim W_4$ ：C又はC以外の原子

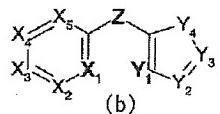
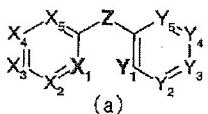
で表される配位子の前記 $Q_1$ 及び $Q_2$ の $Z_1$ 及び $Z_2$ との結合位置に対するオルト位と、式中の $W_1$ 位置が、前記中心金属Mと結合した金属錯体化合物が発光材料に用いられていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項5】 前記中心金属Mは、Ir、Pt、Pdのいずれかであることを特徴とする請求項3又は請求項4に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 前記式(i)に示される配位子は、下式

(a) 又は (b)

【化5】



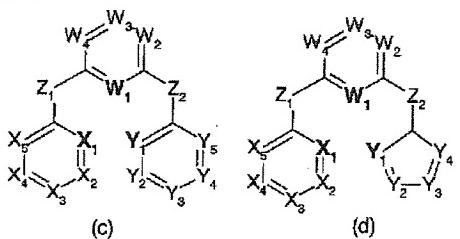
で表され、

式中の $X_1$ 及び $Y_1$ が中心金属Mと結合し、該 $X_1$ 及び $Y_1$

の少なくとも一方は窒素原子であることを特徴とする請求項1又は請求項3に記載の金属錯体化合物又は有機電界発光素子。

【請求項7】 前記式(i i)に示される配位子は、下式(c)又は(d)

【化6】



で表され、

式中のX<sub>1</sub>、Y<sub>1</sub>及びW<sub>1</sub>が中心金属Mと結合し、該X<sub>1</sub>、Y<sub>1</sub>及びW<sub>1</sub>の少なくとも1つが窒素原子であることを特徴とする請求項2又は請求項4に記載の金属錯体化合物又は有機電界発光素子。

【請求項8】 前記Z、又は前記Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は、C R<sub>2</sub>、O、S、NR、S i R<sub>2</sub>(但し、Rは、H又はアルキル基又はアリール基のいずれか又はそれらの誘導体)のいずれかであることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか一つに記載の金属錯体化合物又は有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機電界発光素子の発光材料などに好適な金属錯体化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)は、省電力で、高視野角かつ高輝度発光が可能であるという特性を備えており、次世代平面ディスプレイ素子や、その平面光源として注目されている。

【0003】このような有機EL素子において、実用化のためには、現在の有機層の発光効率、寿命(耐久性)、色純度などについてのさらなる改良が要求されている。

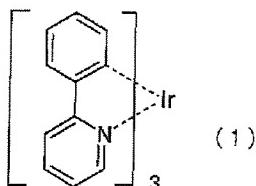
【0004】最近では、発光型発光材料として用い、蛍光型発光材料よりも非常に高効率の発光EL素子の開発が進められている。このような発光型発光材料用いることで従来の蛍光素子の外部量子効率における理論限界の5%を超え、量子効率が8%にも達する高効率素子が報

告されている(M.A.Baldo et al; Appl. Phys. Lett., 75, 4(1999))。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来提案されている発光型発光材料としては、例えば下式(1)

【化7】



に示されるトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(tris(2-phenylpyridine) iridium (III)) [Ir(ppy)<sub>3</sub>]などが知られている。提案されているこれらIr(ppy)<sub>3</sub>等は、十分な発光効率が得られているが、高温における安定性がまだ十分でないという問題があった。また、表示装置、例えばカラー表示装置への適用のためには、純度の高い白色発光を実現する必要があった。

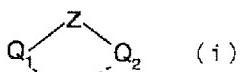
【0006】上記課題を解決するために、この発明では、安定性に優れ、発光発光材料として優れた化合物を提案することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためこの発明は、以下のようないちもと一方がベンゼン環又はその誘導体

【0008】本発明に係る金属錯体化合物は、イリジウム又はパラジウムを中心金属Mとし、下式(i)

【化8】

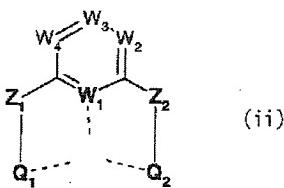


Q<sub>1</sub>及びQ<sub>2</sub>: 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体であり、2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体  
Z: Cまたは任意の原子、又は原子団

で表されるようにQ<sub>1</sub>とQ<sub>2</sub>とがZによって結合された配位子が、該Q<sub>1</sub>及びQ<sub>2</sub>のZとの結合位置に対するオルト位において、前記中心金属Mと結合している。

【0009】本発明の他の態様に係る金属錯体化合物では、イリジウム又はパラジウムを中心金属Mとし、下式(i i)

【化9】

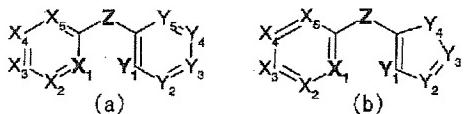


$Q_1$  及び  $Q_2$  : 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体、  
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体  
 $Z_1$  及び  $Z_2$  : C または任意の原子、又は原子団  
 $W_1 \sim W_4$  : C 又は C 以外の原子

で表される配位子の前記  $Q_1$  及び  $Q_2$  の  $Z_1$  及び  $Z_2$  との結合位置に対するオルト位と、式中の  $W_1$  が、前記中心金属  $M$  と結合する。

【0010】本発明の他の態様において、前記式 (i) に示される配位子は、下式 (a) 又は (b)

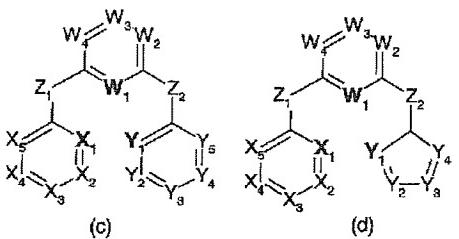
【化10】



で表され、式中の  $X_1$  及び  $Y_1$  が中心金属  $M$  と結合し、該  $X_1$  及び  $Y_1$  の少なくとも一方は窒素原子である。

【0011】また、本発明の他の態様において、前記式 (i i) に示される配位子は、下式 (c) 又は (d)

【化11】



で表され、式中の  $X_1$ 、 $Y_1$  及び  $W_1$  が中心金属  $M$  と結合し、該  $X_1$ 、 $Y_1$  及び  $W_1$  の少なくとも 1 つが窒素原子である。

【0012】本発明の他の態様において、前記  $Z$ 、 $Z_1$  及び  $Z_2$  は、例えば、 $C R_2$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $N R$ 、 $S i R_2$  ( $R$  は、H 又はアルキル基又はアリール基のいずれか又はそれらの誘導体) である。

【0013】以上のような金属錯体化合物では、配位子が芳香族環やヘテロ環などが、 $Z$ 、 $Z_1$  及び  $Z_2$  で表される C やその他の原子又は原子団によって橋掛けされた構造を備えており、配位子に採用可能な構造の自由度が高く、発光波長が幅広くなるように分子設計することができる。

【0014】また、上記配位子に  $Z$ 、又は  $Z_1$  及び  $Z_2$  を備えるため、中心金属  $M$  と結合する原子の軌道に歪みを小さくでき錯体としての化学的安定性を高めることができる。更に、このような金属錯体化合物では中心金属の重原子効果により発光効率の高い燐光型発光を実現

することができる。

【0015】更に、上記式 (i i)、又はより具体的な式 (c) 及び式 (d) に示すような 3 座配位子は、中心金属  $M$  に対して 3 つの原子が結合するため、中心金属  $M$  と配位子との結合力が強く、安定な錯体を得ることができる。

【0016】本発明の他の態様では、有機電界発光素子において、 $I r$ 、 $P t$ 、 $P d$ などの遷移金属を中心金属  $M$  とし、上記式 (i)、又は具体例として式 (a) 又は式 (b) などに示すように、環構造の  $Q_1$  と  $Q_2$  とが  $Z$  によって結合された配位子が、該  $Q_1$  及び  $Q_2$  の  $Z_1$  及び  $Z_2$  との結合位置に対するオルト位において、前記中心金属  $M$  と結合した金属錯体化合物が発光材料に用いられていることを特徴とする。

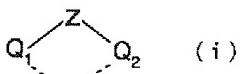
【0017】本発明の他の態様では、有機電界発光素子において、 $I r$ 、 $P t$ 、 $P d$ などの遷移金属を中心金属  $M$  とし、上記式 (i i)、又は具体例として式 (c) 又は式 (d) などに示すように、環構造の  $Q_1$  及び  $Q_2$  の  $Z_1$  及び  $Z_2$  との結合位置に対するオルト位と、式中の  $W_1$  位置が、前記中心金属  $M$  と結合した金属錯体化合物が発光材料に用いられていることを特徴とする。

【0018】上述の式 (i) や (i i) などに代表されるような配位子を備えた金属錯体化合物は、燐光を発光することができ、これらを有機電界発光素子の発光材料として用いることで、高い発光効率の表示装置や光源を得ることができます。また本発明に係る金属錯体化合物を用いることで、波長領域の広い発光が容易に得られ、白色の燐光発光が得られる。

【0019】

【発明の実施の形態】 [実施形態 1] 本発明の実施形態に係る金属錯体化合物は、一般式 (i)

【化12】



$Q_1$  及び  $Q_2$  : 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体であり、  
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体  
 $Z$  : C または任意の原子、又は原子団

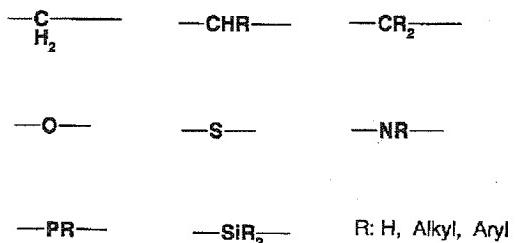
に示され  $Q_1$  と  $Q_2$  とが  $Z$  によって結合された配位子が、 $Q_1$  及び  $Q_2$  の  $Z$  との結合位置に対する各オルト位におい

て、Ir、Pdなどの遷移金属からなる中心金属Mと結合して構成されている。

【0020】配位子中のZとしては、下記

【化13】

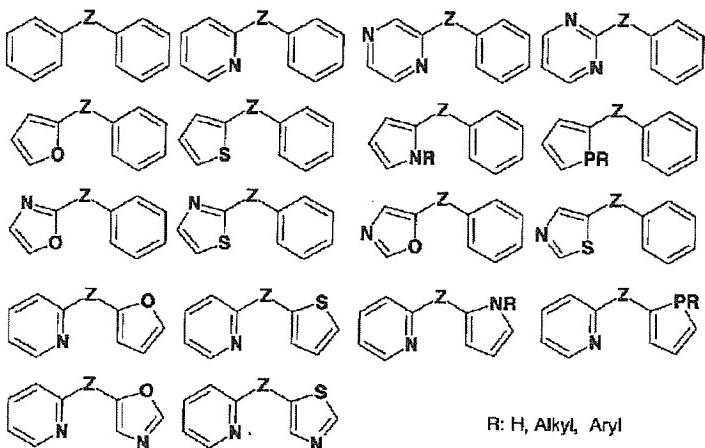
Zの具体例



のような原子又は原子団が採用可能である。ここで、Rが2つある場合には、Rは独立した基でも、互いに環を構成していくてもよい。

【0021】上記配位子の内、中心金属Mに対して二カ所で配位結合する2座配位子は、例えば下式(a)又は

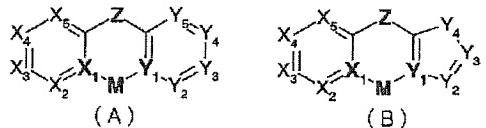
2座配位子の具体例



のような配位子があげられる。

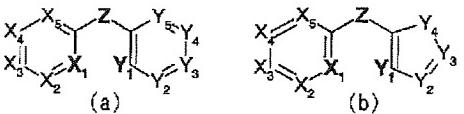
【0022】以上のような2座配位子を備える金属錯体化合物の一般的構造は、例えば、下式(A)又は(B)

【化16】



(b)

【化14】



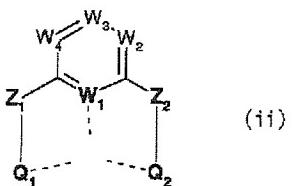
に示されるような構造があげられる。この配位子は、芳香族環などから構成される式(i)のQ<sub>1</sub>及びQ<sub>2</sub>のZとの結合位置に対するオルト位であるX<sub>1</sub>及びY<sub>1</sub>が中心金属Mに結合する。もちろん、式(b)は、五員環と六員環とのZに対する結合関係は、式(b)の構造と左右逆の構造を含む。式(a)及び(b)において、X<sub>1</sub>～X<sub>5</sub>及びY<sub>1</sub>～Y<sub>5</sub>は、Cの他、N、O、S、P等が採用可能であり、またこれらの原子に結合するのは、Hに限らず、アルキル基やアリール基などの置換基であってもよい。中心金属と配位結合するX<sub>1</sub>及びY<sub>1</sub>の少なくとも一方については、N原子であることがより好ましい。これら配位子のより具体的な例としては下記

【化15】

で表される。

【0023】中心金属Mに対して三カ所で配位結合する3座配位子は、下記一般式(iii)

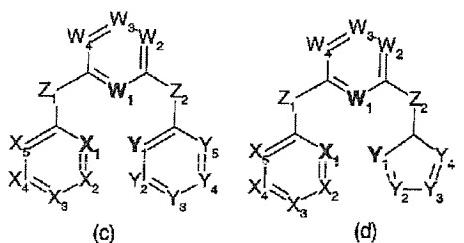
【化17】



$Q_1$  及び  $Q_2$  : 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体、  
 2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体  
 $Z_1$  及び  $Z_2$  : Cまたは任意の原子、又は原子団  
 $W_1 \sim W_4$  : C又はC以外の原子

に示されるような構造を備え、式中の $Q_1$ 及び $Q_2$ の $Z_1$ 及び $Z_2$ との結合位置に対するオルト位と、式中の $W_1$ が中心金属Mと結合して金属錯体化合物を構成する。具体的には、この配位子の構造は、下記式(c)、式(d)

【化18】



で表すことができる。ここで、もちろん、式(d)の五員環と六員環との、W<sub>1</sub>を有する環に対する位置関係

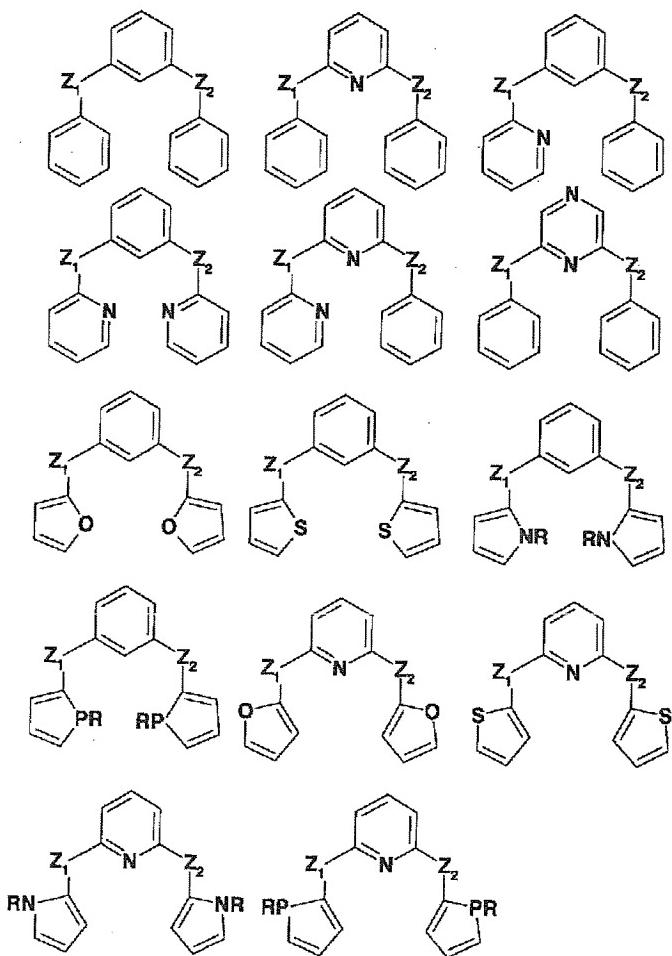
は、式 (d) の構造と左右逆の構造を含む。式 (c) 及び (d) において、 $X_1 \sim X_5$ 、 $Y_1 \sim Y_5$  及び  $W_1 \sim W_4$  は、C の他、N、O、S、P 等が採用可能であり、またこれらの原子に結合するのは、H に限らず、アルキル基やアリール基などの置換基であってもよい。なお、中心金属と配位結合する  $X_1$  及び  $Y_1$  及び  $W_1$  の少なくとも 1 つは、N 原子であることがより好ましい。

【0024】また、この3座配位子の $Z_1$ と $Z_2$ については、2座配位子のZと同様の原子や原子団などが採用可能である。

【0025】これら配位子のより具体的な例としては下記

[化19]

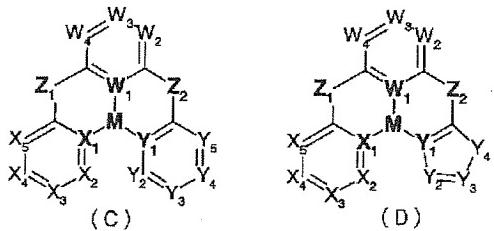
## 3座配位子の具体例



のような構造があげられる。

【0026】以上のような3座配位子が結合した金属錯体化合物の一般的構造は、例えば、下式(C)又は(D)

【化20】



で表される。このような3座配位子を備えた金属錯体化合物では、配位子中の3つの原子が中心金属Mと結合するので、配位子と金属との結合力が強くなり、安定な錯体が実現される。

【0027】このような金属錯体化合物は、中心金属Mの重原子効果により高効率発光の可能な燐光発光機能を発揮させることができる。また、Z、又はZ<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>を介してQ<sub>1</sub>やQ<sub>2</sub>などの環を結合させており、環構造同士

が直接結合していないので配位子の分子設計の自由度が高く、様々な機能を容易に金属錯体化合物に与えることができ、また、中心金属Mへの配位結合手の軌道の歪みを低減でき、化学的に安定な錯体が得られる。

【0028】また、以上に説明した金属錯体化合物は、中心金属に対して一般式(i)又は(ii)で表されるような配位子が1以上配位結合していればよく、異なる配位子が同一金属を中心金属として配位していても良い。例えば上記式(i)や式(ii)に示す配位子と、これと異なる配位子が結合した金属錯体化合物は、対象性の低い錯体構造となり、このような非対称な構造により発光させた場合に多くの波長成分を含むように設計することができ、発光波長を広くすることが可能となる。

【0029】【実施形態2】図1は、燐光型発光材料を用いた有機電界発光素子の概略断面構造を示している。ガラスなどの透明基板10には、ITO(Indium Tin Oxide)などを用い、ここでは陽極として機能する透明電極12が形成され、透明電極12上には積層構造の有機層20が形成されている。有機層20は、少なくとも発光層24を備え、用いる有機化合物の機能等によって層

構造が異なる。発光層単層構造の他、正孔輸送層／発光層、発光層／電子輸送層、正孔輸送層／発光層／電子輸送層などの多層構造が採用可能である。本実施形態2では、透明電極12側から順に正孔輸送層22／発光層（発光発光層）24／正孔ブロック層26／電子輸送層28が積層されている。有機層20上には、ここでは陰極として機能する金属電極14が形成されており、例えばこの金属電極14は、図示するようにLiF層（電子注入層）とA1電極等との積層体により構成することができる。また、A1電極単独層により金属電極14を構成することもできる。また、A1の他、例えばMg-Ag合金、A1-Li合金などを使用することができる。また、図示しないが、透明電極12と正孔輸送層22との間にはCuPcやスターバーストアミン、バナジウム酸化物等をホール注入層として挿入してもよい。

【0030】以上のような構成の有機電界発光素子は、本実施形態2において発光型発光機能を備え、上記有機層20の発光層材料として、高効率で安定性の高い発光発光材料を用いている。そして、この発光発光材料として、実施形態1で説明した一般式（i）の2座配位子が中心金属Mに配位結合した金属錯体化合物、又は上記一般式（ii）の3座配位子が中心金属Mに配位結合した金属錯体化合物を用いる。本実施形態2で採用可能な金属錯体化合物の具体的な構成としては、上記式（A）～（D）があげられる。

【0031】中心金属Mとしては、Ir、Pt、Pdなどの遷移金属を採用する。このような遷移金属を用いることで重電子効果が起きやすく、金属錯体化合物が発光機能を発揮しやすくなる。

【0032】配位子のZ、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>について採用される原子、又は原子團については、実施形態1と同様である。つまり、2座配位子については、芳香族環やヘテロ環又はそれらの誘導体であるQ<sub>1</sub>とQ<sub>2</sub>とが、基本的にZで表した1原子を介して結合し、3座配位子については、W<sub>1</sub>～W<sub>4</sub>を備える環と、Q<sub>1</sub>及びQ<sub>2</sub>とがそれぞれZ<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>で表される1原子を介して結合している。このように配位子がZ又はZ<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>を介して芳香族環等が結合することで、配位子の採りうる構造についての自由度が高く、発光波長域を幅広くでき、白色発光素子を実現する上で非常に有利となる。また、中心金属Mに対するオルト位（X<sub>1</sub>及びY<sub>1</sub>）の結合の角度がQ<sub>1</sub>及びQ<sub>2</sub>とが直接結合する構造よりも歪みが小さく、化学的に安定な結合となり、金属錯体化合物の安定性が高まる。さらに、3座配位子では、中心金属Mとの結合が3カ所であって結合力が一層強いため、錯体としての安定性がより高くなる。このため、素子の発光材料として用いた場合に、特に発光層の耐熱性向上に役立ち、素子寿命の向上に寄与できる。

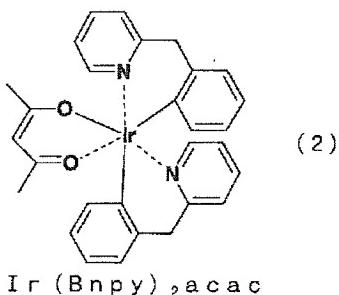
【0033】以上に説明したような2座配位子又は3座配位子は、例えばジアリールメタン、エーテル、チオエ

ーテルなどであり、これらが中心金属Mに対して1つ以上結合することで発光機能を発揮する。同じ中心金属Mに複数同じ配位子が結合していても良いが、異なる配位子が結合していても良い。但し、これらの金属錯体化合物は本実施形態2のように有機電界発光素子の発光材料に用いられることから、化学的に安定であることが非常に重要であり、中心金属Mに対してHが直接結合した化学的に活性で不安定なヒドリド錯体は、本実施形態2のような有機電界発光素子の発光材料に用いる金属錯体化合物として適切でない。

【0034】また、配位子のX<sub>1</sub>～X<sub>5</sub>、Y<sub>1</sub>～Y<sub>5</sub>、及び3座配位子のW<sub>1</sub>～W<sub>4</sub>は、実施形態1と同様、Cの他、N、O、S、P等が採用可能であり、またこれらの原子に結合するのは、Hに限らず、アルキル基やアリール基などの置換基であってもよい。中心金属Mと結合する2座配位子については、X<sub>1</sub>及びY<sub>1</sub>のいずれか、3座配位子についてはX<sub>1</sub>及びY<sub>1</sub>及びW<sub>1</sub>の少なくとも1つがN原子であることがより好ましい。

【0035】以上に説明したような金属錯体化合物の具体例としては、下記式（2）

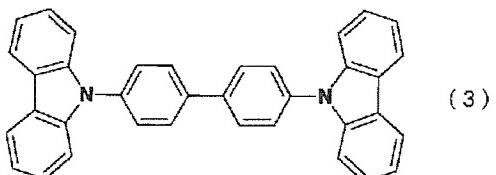
【化21】



に示すようなIr(Bnpy)<sub>2</sub>acacがあげられる。

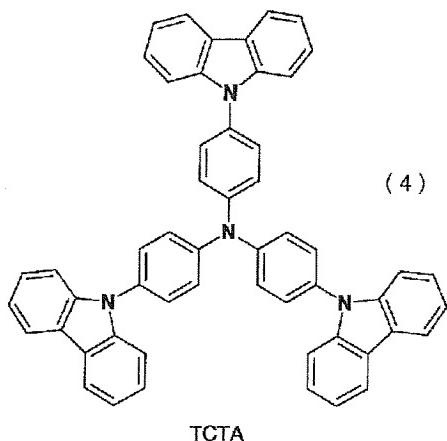
【0036】本実施形態2に係る有機電界発光素子において、発光層24は、上述のような金属錯体化合物を単独で用いて形成することも可能であるが、上記金属錯体化合物をドーパント（ゲスト材料）として所定のホスト材料中にドープされている。ホスト材料としては、カルバゾール基を含む化合物を採用することができ、例えば、下記式（3）

【化22】



に示すようなバイポーラ性の4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル（4,4'-N,N'-diphenylcarbazole-biphenyl；CBP）を用いることができる。また、下記式（4）

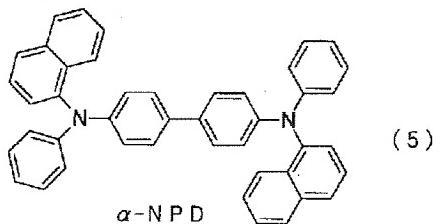
## 【化23】



に示すようなホール輸送性の4, 4', 4''-トリス(カルバゾリル)-トリフェニルアミン(TCTA)を用いることも可能である。上記CBPよりもこのTCTAの方が耐熱性が高い為、より高温にさらされやすい有機電界発光素子に特に有用である。

【0037】正孔輸送層22としては、正孔輸送機能を備えていれば特に限定されないが、例えば、トリフェニルアミンの多量体を採用することができ、一例としては下記式(5)

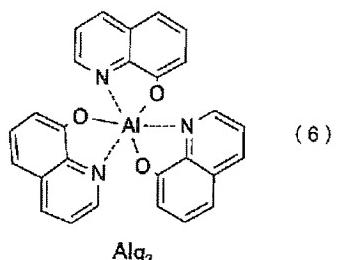
## 【化24】



に示す $\alpha$ -NPDを使用することができる。

【0038】電子輸送層28としては、電子輸送機能を備えていれば特に限定されないが、一例として下記式(6)

## 【化25】

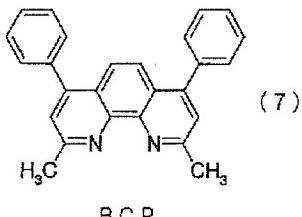


に示すようなアルミニキノリノール錯体(A1q<sub>3</sub>)を用いることができる

ところで、上述のように燐光発光層24のホスト材料としてバイポーラ性のCBPや、ホール輸送性のTCTAなどの化合物を用いる場合、発光層24から電子輸送層28に正孔が流れ出してしまうことを防止するため発光層

24と電子輸送層28との間に正孔ブロック層26を形成することが好適である。上述のように電子輸送層28にA1q<sub>3</sub>等を用いている場合、電子輸送層に正孔が流れ込むことでこのA1q<sub>3</sub>が発光したり、正孔を発光層に閉じこめることができずに発光効率が低下するなどといった問題を防止することができる。正孔ブロック層26の材料としては、一例として下記式(7)

## 【化26】



に示すようなベンゾクプロイン(BCP)を用いることができる。

【0039】次に、上述したような金属錯体化合物を燐光発光のためのドーパントとして用いた本実施形態2に係る有機電界発光素子の発光原理について説明する。

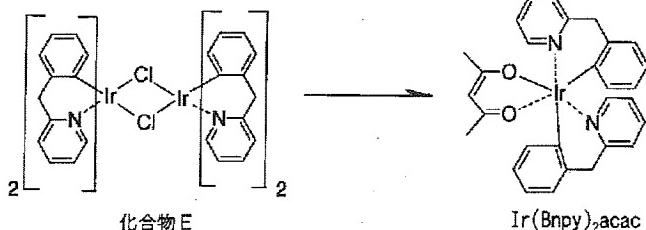
【0040】陽極である透明電極12と、陰極である金属電極14から正孔及び電子を有機層20に注入すると、正孔は正孔輸送層22を介し、電子は電子輸送層28及び正孔ブロック層26を介して輸送され、発光層24に到達し、再結合する。この電子とホールとの再結合によりまず発光層24のホスト材料が励起状態となる。ここで、分子の励起状態には、電子スピンの向きが反平行の一重項励起状態と、電子スピンの向きが平行となる三重項励起状態があり、単純な量子力学的推論から、一重項励起状態と三重項励起状態の生成比率は1:3である。蛍光は一重項励起状態のみが寄与する発光形態であるが、燐光は、一重項励起状態から遷移したものを含め三重項励起状態が発光に寄与する。上記ホスト材料の励起状態は、一重項励起状態が25%、三重項励起状態が75%となっている。このような割合のホスト材料の励起エネルギーは、本発明に係る上述の金属錯体化合物に移動し、金属錯体化合物は、それぞれ一重項励起状態及び三重項励起状態となる。金属錯体化合物の一重項励起状態は、さらに三重項励起状態に移動し、最終的に全て三重項励起状態からの燐光発光となる。これによって、発生した励起状態のエネルギーのほぼ全てが発光エネルギーとして使用されることとなる。そして、本実施形態2において、上述の金属錯体化合物に起因した燐光は、ホスト材料として例示のCBP及びTCTAのいずれを用いた場合においても、該金属錯体化合物の配位子がZ、又はZ<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>を備えていることから配位子の自由度が高く、その発光波長域が広く白色を呈する。

【0041】以上のように本実施形態2に係る有機電界発光素子は、燐光を用いることで高効率発光で、かつ白色発光が実現する。また、燐光発光機能を有する上記金

属錯体化合物が化学的に安定であることから、素子としての耐久性の向上も図られる。

## 【0042】

【実施例】次に、上記実施形態の具体例を実施例として



反応式(8)

燐光発光機能を備える本発明の金属錯体化合物である  $\text{Ir}(\text{Bnpy})_2\text{acac}$  は、まず、上記反応式に示す化合物Eを合成し、この化合物Eを更に反応させることで行った。

【0044】まず、三塩化イリジウム水和物 (0.0256 g ; 0.070 mmol) と、2-ベンジルピリジン (0.0711 g ; 0.420 mmol) をフラスコに入れ、反応容器内を窒素置換した後、2-メトキシエタノール (2.8 mL) を加え窒素雰囲気下80°Cで20時間攪拌した。減圧下で反応溶媒を留去した後、少量の塩化メチレンに溶解しエーテルを加え、析出した結晶をろ過することで目的とするChloro-bridged dimer (化合物E)を得た (0.0286 g ; 0.0254 mmol ; 73%)。

【0045】次に、得られた化合物E (0.0225 g ; 0.0200 mmol) と、炭酸ナトリウム (0.0212 g ; 0.200 mmol) をフラスコに入れ、反応容器内を窒素置換した後、アセチルアセトン (0.0050 g ; 0.0500 mmol) と、2-エトキシエタノール (2 mL) を加え、窒素雰囲気下80°Cで20時間攪拌した。減圧下反応溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製 (20%酢酸エチル-ヘキサン) することで、目的とする  $\text{Ir}(\text{Bnpy})_2\text{acac}$ を得た (0.0194 g ; 0.0309 mmol ; 77%)。また、合成した化学式(2)に示す金属錯体化合物の融点を調べたところ330°Cであった (従来の化学式(1)の金属錯体化合物の融点は28°C)。

## 【0046】[白色燐光有機電界発光素子の作成]

(実施例1) 上述のようにして合成した  $\text{Ir}(\text{Bnpy})_2\text{acac}$  を燐光発光材料として用いて有機電界発光素子を作製した。この素子について図1を参照して説明する。ITOの透明電極12が予め形成されているガラス基板10上に真空蒸着により (真空度: 5×10<sup>-7</sup> Torr ; 1 Torr ≈ 133 Pa) 、α-NPDを40 nm堆積して正孔輸送層22を形成した。次

説明する。

【0043】[ $\text{Ir}(\text{Bnpy})_2\text{acac}$ の合成]

## 【化27】

に、発光層24のホスト材料としてバイポーラ性の上記CBPを用い、ドーパントとして上記  $\text{Ir}(\text{Bnpy})_2\text{acac}$ とドーパントが6重量(wt)%の割合となるように同時蒸着して発光層24を20 nmの厚さに形成した。さらに、BCPを用いて正孔ブロック層26を10 nm積層し、電子輸送層28としてAl<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>を30 nm蒸着した。さらに、この後LiF層を0.5 nm、Alを150 nm蒸着して金属電極14を形成し、以上により素子部を得た。

【0047】このような素子部の形成された基板を高真空中に排気したチャンバーへ搬送し、そのチャンバー内を1気圧の窒素で置換した後、紫外線硬化樹脂を用いて封止ガラスの端部を端子部では透明電極12、端子部以外ではガラス基板10の素子形成側表面に接着し、UVランプを用いて紫外線をこの樹脂部に照射し、素子部を密封した。

【0048】以上にして作製した有機電界発光素子の透明電極12と金属電極14との間に直流電圧を印加して素子に電流を流してこの素子を連続駆動させ、その発光スペクトル、発光効率を測定した。

【0049】実施例1に係る素子を電流密度0.1 mA/cm<sup>2</sup>の条件で駆動して得られた発光スペクトルは、図2(a)に示す通りであり、波長500~600 nm付近の広い範囲で発光層のドーピング材料である金属錯体化合物に起因したピークが観察される。また、本実施例1では、発光層24のホスト材料として上述のようにバイポーラ性のCBPを用いるので、電子が発光層24から正孔輸送層22に到達し、正孔輸送層のα-NPDも発光する。このα-NPDに起因した光は447 nm付近のピークである。本実施例1では、このように燐光を発する金属錯体化合物からの光と、正孔輸送層のα-NPDからの光との加色による非常に広い発光波長域が実現され、自然な白色に近い白色光が得られている。

【0050】この素子は、上記電流密度0.1 mA/cm<sup>2</sup>において最大2.5 cd/Aの発光効率を得た。図3は、実施例1及び後述する実施例2の素子の駆動電圧

(V) と発光輝度 ( $c\text{d}/m^2$ )との関係を示している。実施例1の素子は、電流密度  $11\text{mA}/cm^2$ において輝度  $189.1\text{cd}/m^2$ で、駆動電圧は  $6.7\text{V}$  であった。図4(a)は、実施例1の素子の電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )と外部量子効率 (%) [角度分布補正後]との関係を示している。外部量子効率は最大で  $1.5\%$ に到達しており、高効率発光が実現されていることがわかる。

【0051】なお、図2(a)には示されていないが、実施例1に係る有機電界発光素子の発光スペクトルは、素子への供給電流量が比較的小さい時、つまり発光輝度が低い時に白色に近い光となり、輝度が高くなると、長波長側のスペクトルが小さくなるという特性を示す。従って、実施例1の素子は、最大輝度で常時駆動される例えは光源用途ではなく、白色表示装置など多くの時間は最大輝度未満の領域で駆動される用途に適していることがわかる。但し、特に、用途が表示装置に限定されるわけではない。

【0052】(実施例2) 上記実施例1と同様の手順で実施例2に係る有機電界発光素子を作製した。実施例1と相違する点は、発光層24のホスト材料として、ホール輸送性の上述のTCTAを用いたことである。そして、この素子の発光層24は、ホスト材料であるTCTAに対し、ドーバントとしてのIr(Bnpy)<sub>3</sub>を  $5\text{wt}\%$ の割合で同時蒸着して形成した。

【0053】得られた有機電界発光素子に対し、直流電圧を印加し、連続駆動してその発光スペクトル、発光効率、輝度半減寿命を測定した。図2(b)は、実施例2に係る素子を電流密度  $0.33\text{mA}/\text{cm}^2$ の条件で駆動したときの発光スペクトルを示している。図示されるように、実施例2においても素子は、広い波長域で発光し、得られる発光色は白色光であった。図2(a)に示す実施例1の素子の発光スペクトルとの違いは、図2(b)では、正孔輸送層22の $\alpha$ -NPDに起因した発光ピークが小さいことである。しかしこのような特徴は、すべての駆動条件下において当てはまるものではない。実施例2の素子は、上記実施例1とは反対に、素子への供給電流量が比較的小さい時、つまり発光輝度が低い時には図2(b)のように比較的短波長側のスペクトル強度が小さいが、最大発光輝度の領域（高電圧印加または供給電流大のとき）では、 $\alpha$ -NPDに起因した短波長側の発光強度が図2(a)と同様に十分高くなり、最大発光輝度条件下では非常に白色に近い発光色を示すことがわかった。このため、実施例2の素子は、最大発光条件での駆動が多い白色光源用途などに特に優れていることがわかる。しかし、もちろん、用途が光源に限られるわけではない。

【0054】実施例2の素子は、電流密度  $0.33\text{mA}/\text{cm}^2$ で最大  $2.6\text{cd}/\text{A}$  の発光効率が達成された。実施例2の素子は、電流密度  $11\text{mA}/\text{cm}^2$ にお

いて輝度  $236.7\text{cd}/\text{m}^2$ で、駆動電圧は  $4.9\text{V}$  であった。図3に示されるように、実施例2の素子は、実施例1の素子と比較しても駆動電圧の低電圧側での発光輝度が非常に高く、低電圧駆動が可能、つまり発光効率が高いことがわかる。

【0055】図4(b)は、実施例2の素子の電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )と外部量子効率 (%) [角度分布補正後]との関係を示しており、実施例2の素子においても、外部量子効率は最大で  $1.5\%$ に到達しており、高効率発光が実現されていることがわかる。また実施例2においては、電流密度が  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 10\text{mA}/\text{cm}^2$  の広範囲で外部量子効率が高くかつほぼ一定値を示しており、安定した発光特性が達成されていることがわかる。

【0056】実施例1と実施例2の素子のこのような特性の差は、特にホスト材料の差によるものであると考えられる。すなわち、ホール輸送性を示すが電子輸送性の低い上述のTCTAをこのホスト材料として用いることで、比較的低い輝度発光条件下では正孔輸送層22( $\alpha$ -NPD)への電子の注入量が少なく、全体としては発光率が高まる。また、実施例2の素子では、実施例1とは反対に、高輝度発光条件下になると正孔輸送層22への電子の注入が起きて $\alpha$ -NPDも発光し、このときには非常に広い波長域での発光が安定して起こり、高輝度で長寿命の白色発光が達成される。

【発明の効果】以上説明したように、この発明に係る金属錯体化合物では、燐光発光機能を備えると共に、配位子が芳香族環やヘテロ環などが、Z、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>で表されるCやその他の原子又は原子団によって橋掛けされた構造を備え、発光波長が幅広く、また安定な金属錯体化合物を実現できる。

【0057】また、このような金属錯体化合物を例えば有機電界発光素子の発光材料として用いることで、高い発光効率の表示装置や光源を得ることができる。また本発明に係る金属錯体化合物を用いることで、波長領域の広い発光が容易に得られ、白色の燐光発光が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態2、実施例にかかる有機電界発光素子の概略構成を示す図である。

【図2】 実施例1および実施例2の素子の発光スペクトルを示す図である。

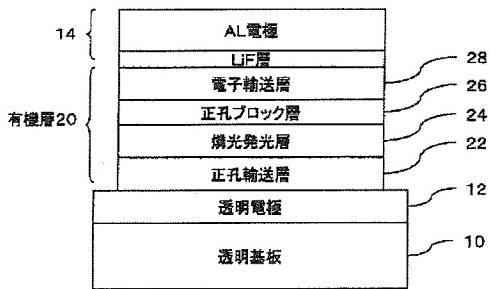
【図3】 実施例1および実施例2の素子の印加電圧に対する発光輝度の関係を示す図である。

【図4】 実施例1および実施例2の素子の電流密度に対する外部量子効率の関係を示す図である。

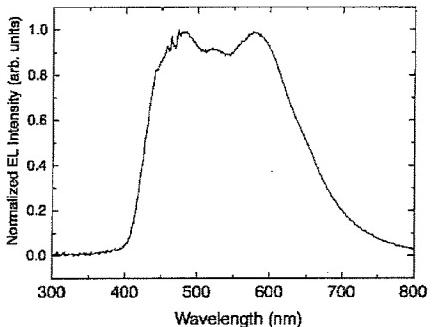
#### 【符号の説明】

10 透明基板、12 透明電極（陽極）、14 金属電極（陰極）、20 有機層、22 正孔輸送層、24 燐光発光層、26 正孔ブロック層、28 電子輸送層。

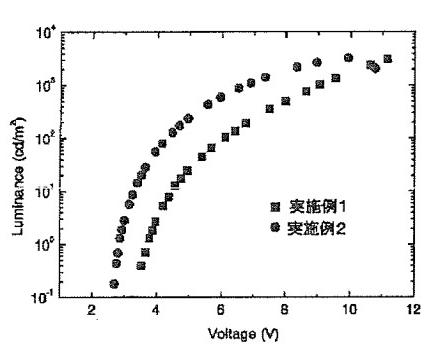
【図1】



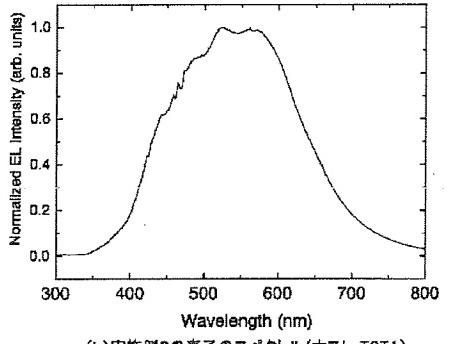
【図2】



(a) 実施例1の素子のスペクトル(ホスト:CBP)

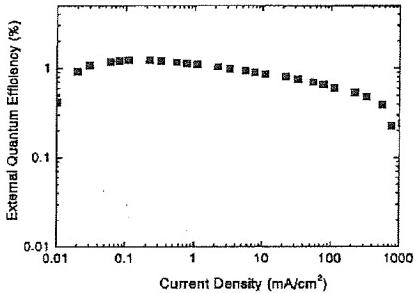


【図3】

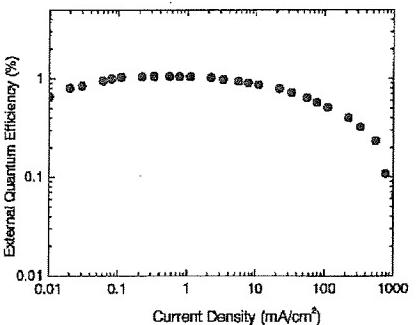


(b) 実施例2の素子のスペクトル(ホスト:TCTA)

【図4】



(a) 実施例1(ホスト:CBP)



(b) 実施例2(ホスト:TCTA)

フロントページの続き

(72)発明者 猪飼 正道 F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 CA01 CB01  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 DA00 DB03 EB00 FA01  
地の1 株式会社豊田中央研究所内 4C055 AA01 BA02 BA06 BB04 CA01  
(72)発明者 藤川 久喜 DA01 GA02  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 4H050 AA01 AA03 AB92 WB11 WB14  
地の1 株式会社豊田中央研究所内 WB17